Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 1969, t. 6, pp. 299-312

Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle de la Faculté des Sciences de Caen
(Professeur A. Deschanvres)
Faculté des Sciences — F 14 - Caen

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBURE DE TITANE : RÉACTIONS DE FORMATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES (*)

Par

J.-L. CHERMANT

1969

Depuis plusieurs années, les carbures réfractaires des métaux de transition font l'objet d'une recherche active, suscitée par leur importance pratique et leur intérêt théorique lié à la nature assez particulière de la liaison chimique dans ces composés.

Ainsi peuvent s'expliquer les nombreux articles et ouvrages généraux parus sur les carbures et leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques durant ces dernières années (1, 2, 3, 4, 5, 6). Le système titane-carbone est connu dans ses grandes lignes (7, 8).

Parmi les systèmes analogues, ce diagramme est remarquable par le très grand domaine d'homogénéité de la phase TiC de type δ, et par l'absence d'un hémicarbure M_2C. En particulier ce grand domaine d'homogénéité peut suggérer l'existence de variétés ordonnées comme dans le cas de VC où l'on a pu mettre en évidence V_8C_7 (9, 10, 11) et V_6C_5 (12). Or dans le cas de TiC, malgré de nombreuses recherches, un seul travail assez récent (13) signale une mise en ordre des atomes de carbone dans TiC fortement sous stœchiométrique, mise en évidence uniquement par diffraction des neutrons sur la poudre de carbure. Enfin les deux versions actuelles du diagramme ne précisent guère la frontière du domaine d'homogénéité de TiC sous stœchiométrique.

La formation du carbure de titane dont le point de fusion est élevé (3 050° C), nécessite l'application de méthodes élaborées pour les composés très réfractaires, comme la fusion au four à arc, la fusion de zone H. F. ou encore la méthode de Verneuil.

Le carbure de titane industriel est connu pour sa très grande fragilité à froid ; d'après certains auteurs le carbure monocristallin ne présente une déformation plastique qu'au-dessus de 800° C (14, 15), tandis que

(*) Ce mémoire constitue une partie du travail de Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de M. J.-L. Chermant, soutenue à la Faculté des Sciences de Caen le 22 mars 1969 devant la commission d'examen : M. J.-C. Monier, *Président ;* M. J. Friedel, M. P. Hagenmuller, M. P. Delavignette et M. A. Deschanvres, *Examinateurs.* Ce mémoire complet est déposé au C. N. R. S. sous le n° AO 2944.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

le carbure polycristallin $TiC_{0,745}$ ne devient plastique qu'à une température très supérieure, 1 600º C (16, 17). Cependant C. A. Brookes (18) a mis en évidence une déformation plastique à froid. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier le comportement mécanique du carbure de titane en fonction de la température et de sa stœchiométrie, et d'essayer de déterminer avec plus de précisions, la transition fragile-ductile de ce matériau. Pour cela nous avons effectué des essais de microdureté, de compression et de flexion, que l'on a suivis par métallographie optique et par examens de répliques en microscopie électronique.

A. — RÉACTIONS DE FORMATION DU CARBURE DE TITANE

La formation du carbure de titane est une des réactions de formation de carbure dont l'enthalpie libre est la plus négative. Théoriquement la phase carbure se forme donc très facilement par réaction des composés du titane en milieu carburant, comme la réduction des oxydes ou la réaction du carbone sur de nombreux alliages et combinaisons intermétalliques. Cependant la phase carbure de titane, du fait de son point de fusion élevé, de son oxydation et de sa nitruration très faciles en oxycarbure ou nitrocarbure, est délicate à préparer sous la forme de cristaux purs, assez gros et imbriqués pour constituer un lingot apte à des études mécaniques et métallographiques. La seule préparation signalée de monocristaux de carbure de titane (19) est faite par la méthode de Verneuil avec plasma d'argon ; elle donne des « boules » relativement impures. Nous avons choisi deux types de méthodes assez différentes : réaction de dépôt à partir d'une phase gazeuse, et réactions entre phases solides sous vide, éventuellement suivies de la fusion des produits frittés.

I. — Réactions de dépôts à partir d'une phase gazeuse

1º **Principe.** — Le premier type de réaction étudié est le dépôt de carbure sur un fil métallique chauffé par effet Joule à partir d'une phase gazeuse contenant le chlorure de titane, et un agent réducteur et carburant. C'est une méthode analogue à celle de Van Arkel (20). Ainsi W. G. Burgers et J. C. M. Basart (21) utilisaient déjà une réaction de même type, sur un fil de carbone. K. Moers (22) reprit le procédé Van Arkel en utilisant des hydrocarbures comme agents carburants. Actuellement, des méthodes semblables sont employées pour préparer le carbure de tantale (23, 24), le carbure de niobium (24), le carbure de bore (25), le bore β (26), ou bien pour déposer des matériaux réfractaires, tels que des carbures, nitrures, borures, siliciures ou oxydes (27, 28, 29, 30). Un travail très récent utilise cette technique avec des mélanges : MCl_4 — méthane — hydrogène pour préparer les carbures de titane et de silicium (31). L'avantage de ce type de méthode est de produire le carbure à température assez élevée et en absence, pratiquement complète, d'oxygène et d'azote.

2º **Appareillage et mode opératoire.** — L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits précédemment (32). Nous avons généralement opéré en présence d'atmosphères de méthane, benzène ou de toluène.

3º **Résultats.** — D'une façon générale l'évolution de la réaction semble très influencée par les conditions thermodynamiques (33) et par les conditions de nucléation de la phase carbure. Cette évolution obéit à deux grands types de croissance : soit le plus souvent un dépôt annulaire de carbure de titane polycristallin, dépôt sur un fil de tungstène de 100 μ pouvant atteindre 2 mm après une dizaine d'heures de chauffage au-dessus de 1 500º C, soit formation de cristaux isolés (fig. 1 et 2) avec dans ce cas un dépôt annulaire très faible.

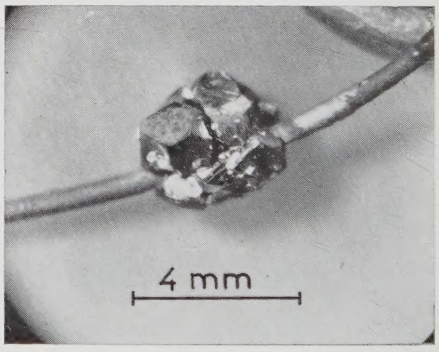


FIG. 1. — *Cristaux obtenus par une réaction du type* Van-Arkel ($TiCl_4$ — $C_6H_5CH_3$ — H_2).

Les cristaux obtenus correspondent en général à une proportion en carbone élevée, supérieure à $TiC_{0,90}$. Ils ont des paramètres cristallins importants qui correspondent pratiquement aux régions de plus forte stœchiométrie. Les valeurs de la microdureté sont également très élevées, des microduretés de 3 000 kgf/mm²

UNIV. LEIDEN BIBL.

FIG. 2. — *Cristal obtenu par une réaction du type* Van-Arkel ($TiCl_4 - C_6H_5CH_3 - H_2$).

ont été mesurées. Pour une même face la dispersion des valeurs de la microdureté est faible, ce qui montre que le cristal est homogène. Cependant cette méthode ne semble pas très commode pour préparer des échantillons suffisamment grands pour effectuer d'autres essais mécaniques que la microdureté, et pour préparer des cristaux de faible stœchiométrie ; en effet les conditions qui permettent la formation de beaux cristaux sont trop carburantes.

Lorsqu'il y a dépôt uniforme, la cinétique de formation peut être suivie qualitativement par la mesure de la résistance électrique du fil en fonction du temps.

II. — Préparation du carbure par carburation directe du titane

Une autre méthode de préparation du carbure de titane consiste à utiliser un « frittage » en phase solide, ou une carburation directe du métal.

Cette méthode classique, utilisée depuis longtemps pour la préparation de carbures ternaires industriels à base de tungstène et de titane (34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42) n'a fait l'objet que d'une étude cinétique peu approfondie.

1° **Mode opératoire.** — Les poudres de titane (Koch Light, Fluka, Touzart et Matignon) et de graphite (Carbone Lorraine ART 300 PT) de très fine granulométrie, sont mélangées intimement, pendant 24 heures, puis, sous vide primaire, comprimées à froid (300 kg/cm²) sous forme de pastilles de 20 mm de diamètre et de hauteur variable (jusqu'à 25 mm), ou de lingots de 7 à 8 mm de diamètre et 70 à 80 mm de long. Selon leur composition les pastilles sont chauffées jusqu'à 1 500° ou 2 000° C. Les chauffages aux températures supérieures à 1 600° C sont effectués en deux temps, de façon à éviter la formation d'une phase liquide, et la volatilisation sous vide de trop grandes quantités de titane.

Après la réaction, les échantillons sont enrobés, polis, puis examinés métallographiquement. Le paramètre de la phase carbure est mesuré par diagramme de poudre en retour, de façon à pouvoir suivre l'évolution de la carburation.

2° **Résultats.** — La réaction de carburation n'est appréciable qu'aux températures supérieures à 1 200° C. Au-dessus de cette température, et pour des temps de réaction supérieurs à 4 heures, les phases titane α et β ont disparu pour des compositions supérieures à $TiC_{0,52}$. La phase carbure n'est pas homogène comme le montre la largeur des raies de diffraction, et le paramètre, a, prend toutes les valeurs correspondant à son domaine d'homogénéité. L'observation métallographique le confirme : une paroi de carbure entoure les grains de graphite qui n'ont pas encore réagi complètement ; la phase la plus carburée est alors au contact du grain, et la moins carburée à l'extérieur. Lorsque le temps de réaction augmente, les paramètres observés évoluent vers le paramètre unique correspondant à la phase en équilibre ayant la stœchiométrie déterminée par la composition initiale.

Si les dispositions relatives des deux phases au départ sont différentes, par exemple un barreau de titane métallique plongé dans de la poudre de graphite, la réaction entraîne un déplacement apparent important du titane vers la poudre, qui laisse au centre un espace vide pratiquement identique au volume du barreau initial. Ces déplacements ne doivent pas être confondus avec des mouvements de diffusion ; il est certain en particulier que les « pores » de la poudre de graphite jouent dans ce déplacement un rôle prépondérant.

Pour éviter ces déplacements des fils de titane chauffés par effet Joule ont été carburés par le méthane, le benzène ou le toluène. Selon les conditions de température et de pression partielle utilisées (33) on obtient facilement des fils entièrement carburés avec le méthane ; si la température n'est pas assez élevée ou le temps de réaction trop court, au cœur du fil subsiste une zone de titane non carburée entourée d'une zone de carbure pré-

sentant des bandes de précipitation (43) ; avec le benzène ou le toluène on obtient par contre une zone annulaire de carbure entourant une phase de titane présentant de nombreux petits cristaux de carbure, souvent alignés ; dans certains cas, de la région annulaire vers le centre, apparaissent, en plus de ces cristaux, de grosses dendrites dont le mécanisme de cette cinétique a été décrit (44).

Les échantillons obtenus de cette façon n'ont donc pas de propriétés mécaniques intéressantes. Ils servent, soit d'étape intermédiaire pour les expériences de fusion soit pour la détermination des grandeurs mesurables sur des poudres, comme le paramètre cristallin. Cette conclusion est valable tant que la phase TiC est la seule, c'est-à-dire pour les compositions supérieures à $TiC_{0,52}$.

En présence d'une phase métallique, titane ou cobalt, le lingot est beaucoup plus compact ; ainsi lors des expériences à 1 500° C en présence de cobalt il y a formation de cristaux de carbure, globulaires, tandis qu'en présence d'un excès de titane il apparaît des cristaux de forme non définie présentant des bandes de précipitation (43). Dans ces deux cas les échantillons sont suffisamment compacts pour être usinables afin d'étudier leurs propriétés mécaniques.

III. — **Préparation du carbure de titane par fusion**

Pour obtenir des échantillons compacts de toutes stœchiométries, des méthodes de fusion, adaptées aux hautes températures, ont dû être utilisées, le carbure de titane ayant un point de fusion supérieur à 3 000° C.

1° **Fusion au four à arc.** — Des pastilles TiC_x frittés ont été fondues au four à arc (Heraeus) à l'O. N. E. R. A. sous une pression partielle d'argon purifié. On obtient ainsi des « boutons » dont l'extérieur est généralement fissuré ; ces défauts apparaissent certainement lors de l'arrêt de la fusion, la trempe étant importante. Les cristaux obtenus sont assez gros, de l'ordre du millimètre et les échantillons suffisamment compacts pour faire des études de compression et de microdureté en fonction de la stœchiométrie. La fusion des préfrittés de forte teneur en carbone, donne le plus souvent l'eutectique TiC — C, tandis que pour les frittés de faible teneur, Ti — $TiC_{0,52}$, on observe une croissance dendritique du carbure de titane dans un liant titane.

2° **Méthode de Verneuil.** — La méthode de Verneuil (45) est utilisée de plus en plus depuis ces dernières années pour préparer des particules sphéroïdales ou des monocristaux d'Al_2O_3, ZrO_2, SrO, BaO ou CaO (46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55) dans un plasma d'argon pur, d'oxygène pur ou de mélanges argon-oxygène. Malheureusement cette méthode ne donne pas de résultats intéressants dans le cas du carbure de titane, celui-ci étant toujours souillé par l'oxygène et l'azote de l'air ; par contre avec un support en graphite il est ainsi facile de préparer l'eutectique TiC — C.

3° **Fusion de zone horizontale.** — La méthode de fusion qui nous a donné les meilleurs résultats pour le carbure de titane est la fusion de zone horizontale (56) ; la fusion de zone verticale ou flottante n'ont pas permis d'atteindre le point de fusion du carbure, sauf en présence de « suscepteur » en graphite ; mais avec ce dernier il y a transport de carbone, du « suscepteur », en phase vapeur, et formation de l'eutectique TiC — C (fig. 3).

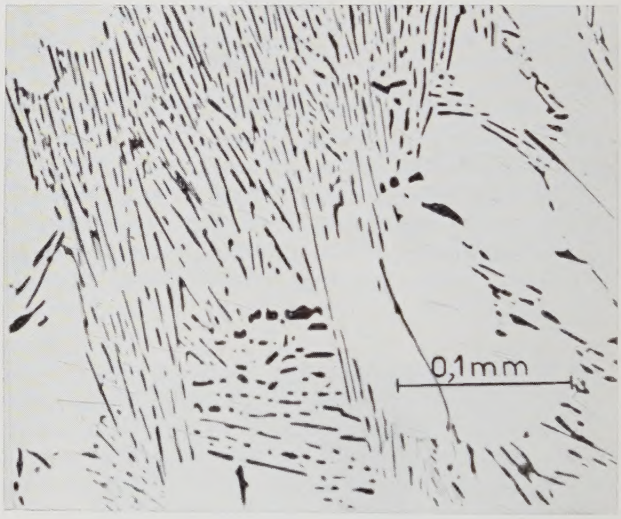


FIG. 3. — TiC — *C préparé par fusion de zone verticale avec un « suscepteur » en graphite.*

Le dispositif retenu, après de nombreux essais, a été celui de fusion de zone dans une nacelle horizontale en cuivre, refroidie, analogue à celle utilisée pour la purification du nickel (57). Les produits de départ sont des lingots (8 mm de diamètre, 70 mm de long) préfrittés 4 heures à 2 000° C sous vide secondaire ; ils sont alors placés dans la nacelle en cuivre (longueur 150 mm, diamètre extérieur 16 mm, diamètre intérieur 8 mm), refroidie par une circulation d'eau (5 l/mn). Cette nacelle est disposée à l'intérieur d'un tube en quartz (diamètre extérieur 19 mm, diamètre intérieur 17 mm), fermé hermétiquement aux extrémités à l'aide de joints plats (fig. 4). La fusion de zone s'opère sous atmosphère d'hélium (quelques dixièmes de litres/mn) car une atmo-

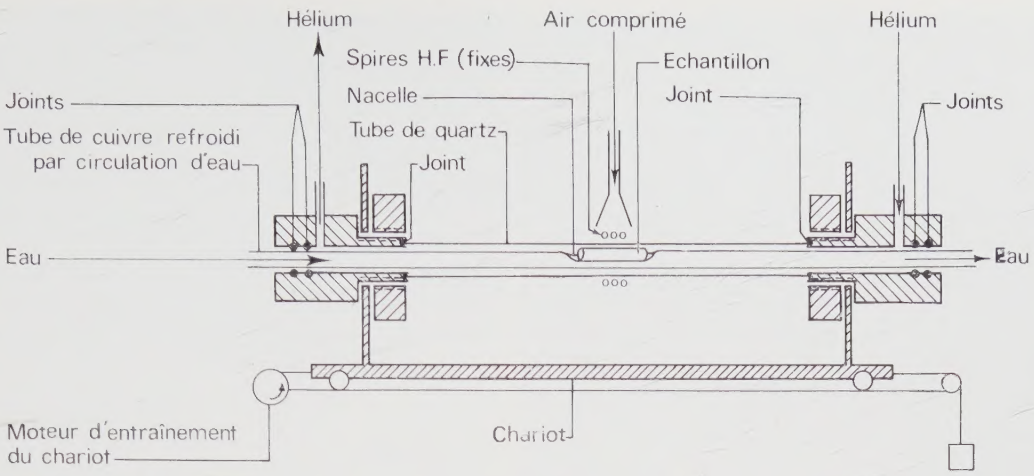


FIG. 4. — *Dispositif de fusion de zone horizontale.*

sphère d'argon produit un plasma sous une fréquence de 3,5 MHz ; la vitesse de passage de l'échantillon à travers les trois spires H. F. (diamètre intérieur 20 mm) varie de 2 à 20 cm/heure. Une puissance de 8 à 9 kW est nécessaire pour fondre TiC. Après cinq passages pour TiC on obtient un lingot polycristallin, contenant des cristaux de l'ordre de quelques millimètres (fig. 5). La zone au contact de la paroi de cuivre, refroidie, est constituée de petites dendrites de carbure, beaucoup plus nombreuses quand la vitesse de passage de l'échantillon à travers les spires est plus lente. On observe sur la surface de l'échantillon, après fusion, des dendrites très développées, 5 à 6 dixièmes de millimètre, et des cristaux en forme de petits cubes.

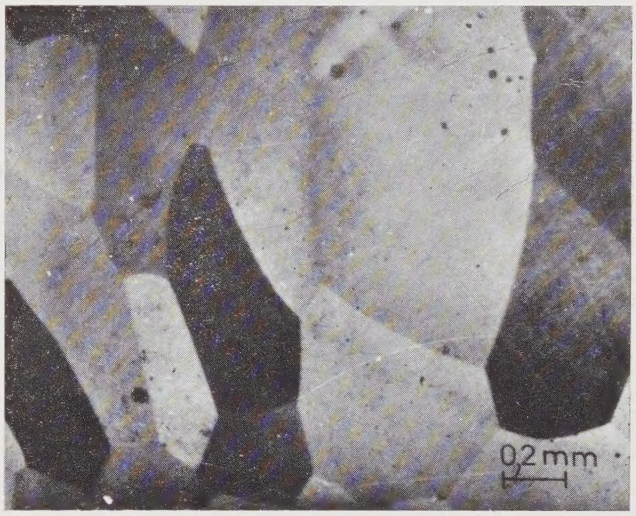


FIG. 5. — *Cristaux de* TiC *préparés par fusion de zone horizontale*
(lumière polarisée).

B. — PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET LEURS VARIATIONS AVEC LA COMPOSITION OU LA TEMPÉRATURE

L'exécution des essais mécaniques est rendue très difficile par la grande dureté et la fragilité de ces produits : par exemple l'usinage et la fixation des éprouvettes dans des mors suffisamment durs pour les essais de traction (58) ; les essais de compression peuvent entraîner des déformations importantes des supports de l'échantillon étudié (14, 15, 59) ; les essais de flexion peuvent donner de meilleurs résultats (16, 17), malgré la difficulté d'interprétation des courbes contrainte-déformation lorsque se superposent une déformation élastique et plastique. Au cours de ces essais, il est possible en effet d'imposer une assez forte contrainte relative sans mettre en jeu des efforts trop importants, donc sans trop déformer les supports. De plus l'usinage des échantillons est plus facile et peut donc être plus précis que pour les éprouvettes de traction. Enfin tous ces essais doivent pouvoir être conduits à chaud sous vide ou sous atmosphère très protectrice. Du fait de toutes ces difficultés, il est nécessaire de pratiquer toutes les méthodes utilisables pour pouvoir recouper les résultats. Nous avons utilisé les méthodes et essais suivants : microdureté, compression, flexion, examen des pièces fracturées par microfractographie.

Des essais antérieurs sur le carbure de titane il est

possible de tirer les conclusions suivantes : son comportement est fragile à froid et ses propriétés plastiques n'apparaissent qu'au-dessus de 800° C pour quelques échantillons monocristallins préparés par la méthode de Verneuil, d'après les travaux de W. S. Williams et R. D. Schaal (14) et G. E. Hollox et R. E. Smallman (15); pour des échantillons polycristallins, frittés, étudiés par A. Kelly et D. J. Rowcliffe (16, 17), cette déformation plastique n'apparaît qu'au-dessus de 1 600° C pour $TiC_{0,745}$. A plus basse température son comportement est fragile. Lorsque la plasticité a pu être mise en évidence, elle correspond à un glissement { 111 } dans les directions ⟨ 110 ⟩ (14, 15), analogue à celui d'un métal cubique à faces centrées. F. Keihn et R. Kebler (58) ont mesuré le fluage de $TiC_{0,96}$, à des températures comprises entre 800° et 2 200° C, pour des échantillons de même origine que ceux de W. S. Williams. Enfin par étude de frottement et de microdureté, C. A. Brookes (18) a mis en évidence un début de déformation plastique à froid du carbure de titane, mais admet que la température de transition fragile-ductile est mal définie.

Les méthodes que nous avons utilisées peuvent donc compléter ces résultats de plusieurs façons : par exemple en cherchant des conditions d'indentations avec déformation plastique à température ambiante, en précisant sur d'autres compositions les conditions de déformation et de fracture en fonction de la température.

I. — Microdureté

L'étude de la microdureté Vickers en fonction de la stœchiométrie a été effectuée avec un microduromètre « Reichert » sur les échantillons les plus compacts, donc sur les TiC_x fondus au four à arc ou par fusion de zone, sur les fils carburés par une réaction du type Van Arkel ou encore sur les échantillons biphasés Ti — $TiC_{0,52}$ préparés dans le domaine de température 1 500°-2 000° C. Sur chaque échantillon nous avons effectué pour une même charge environ 40 à 50 indentations réparties sur toute la surface de l'échantillon.

1° Valeurs de la microdureté. — Les valeurs de la microdureté, varient de 1 200 à 3 000 kgf/mm², ce qui montre qu'il existe une variation très importante de la microdureté avec la teneur en carbone des échantillons. Par contre, pour une même stœchiométrie, des échantillons de diverses provenances et ayant subi des traitements thermiques différents, ne présentent pas de variations significatives de la microdureté. Cependant quelques valeurs exceptionnellement élevées de la microdureté, 3 000 et 3 200 kgf/mm², ont été obtenues sur des échantillons préparés par carburation de fils de titane par un agent gazeux ou par réactions du type Van Arkel, sans que l'on ait pu trouver d'explication à ce phénomène. Pour les échantillons fondus au four à arc la valeur la plus élevée, trouvée dans les échantillons eutectiques TiC — C, est de 2 850 kgf/mm². C'est cette valeur que l'on trouve pratiquement toujours pour les échantillons de composition limite. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par A. E. Kovalskii et T. G. Makarenko (60), I. Cadoff, J. P. Nielsen et E. Miller (61), W. S. Williams (59), E. K. Storms (62) et par S. Sarian (63). Les composés de faible teneur en carbone, au voisinage de $TiC_{0,47}$, présentent généralement des bandes de précipitation de titane, la valeur de la microdureté se trouve alors diminuée, 1 200 kgf/mm² ; dans le cas de biphasés où la croissance du carbure s'effectue par dendrites, cette valeur est de 1 500 kgf/mm². Donc pour un carbure de composition inférieure à $TiC_{0,525}$, la courbe $H_v = f(x)$ comportera deux tronçons, l'un correspondant au régime avec précipitation, l'autre sans (fig. 6). Pour les teneurs supérieures à $TiC_{0,70}$ nos résultats, compte tenu des différences de valeurs trouvées selon les expérimentateurs, sont voisins de ceux publiés par I. Cadoff, J. P. Nielsen et E. Miller (61) et plus récemment par W. S. Williams et R. G. Lye (64).

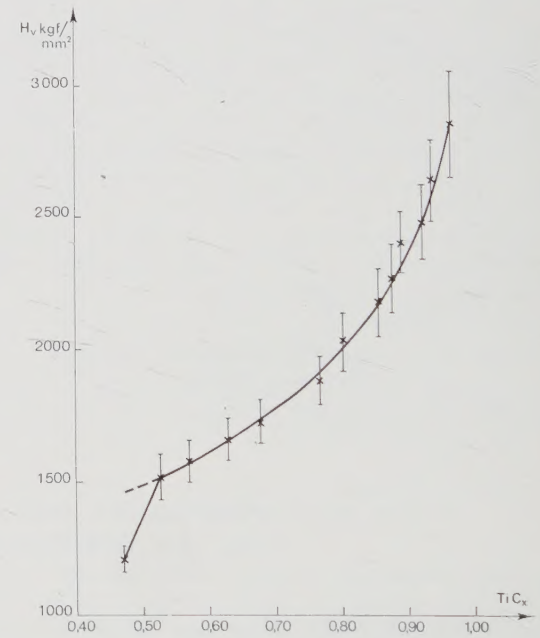
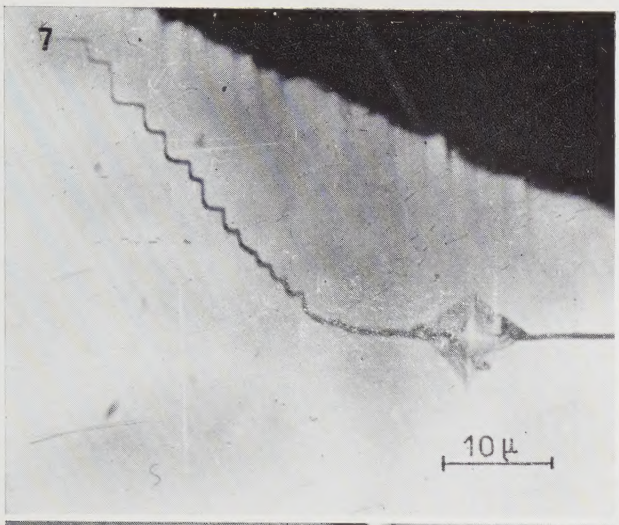
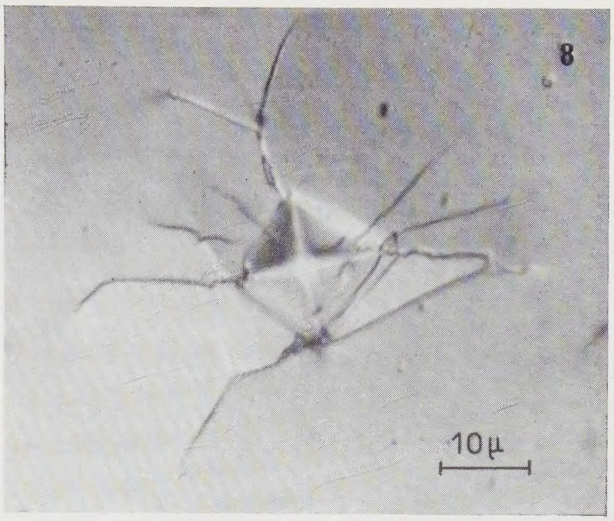


FIG. 6. — *Variation de la microdureté Vickers en fonction de la stœchiométrie.*

En général les valeurs de la microdureté, pour le carbure de titane, ne dépendent pratiquement pas de la





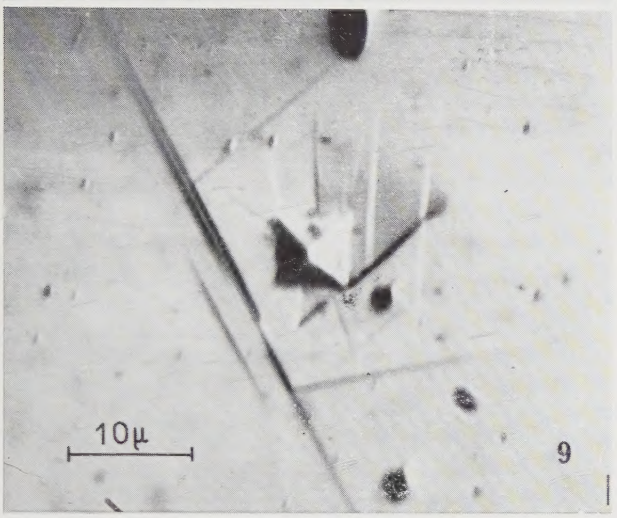


FIG. 7. — $TiC_{0,95}$, *empreinte de microdureté sous 60 g.*

FIG. 8. — $TiC_{0,90}$, *empreinte de microdureté sous 350 g* (contraste interférentiel).

FIG. 9. — $TiC_{0,82}$, *empreinte de microdureté sous 100 g* (contraste interférentiel).

charge appliquée ; en effet les droites de Meyer ont été tracées dans de nombreux cas, elles ont un coefficient n voisin de 2, compris entre 1,95 et 2,15. Il n'a pas été possible d'établir de corrélation entre la valeur de n, et les traitements thermiques et la stœchiométrie des échantillons.

2° **Examen métallographique des empreintes.** — Généralement les pourtours de chaque empreinte ne manifestent pas de lignes de glissement, mais une rupture fragile, dont l'aspect parfois assez caractéristique, « en escalier », est dû à une série de clivages qui indiquent une rupture facile du cristal selon certains plans (fig. 7 et 8). W. S. Williams (65) et plus récemment F. W. Vahldiek (66) ont d'ailleurs trouvé des clivages selon les plans (100) et (110) pour TiC. Cependant, sur quelques cristaux d'échantillons de composition voisine de $TiC_{0,80}$, nous avons obtenu, avec une charge de 100 g, autour des indentations, des glissements (fig. 9) plus développés que ceux observés par C. A. Brookes (18) ; ces glissements, selon les plans (111) dans les directions ⟨ 110 ⟩, sont révélés par la présence des dislocations dans la région de l'indentation. L'apparition à froid d'une déformation plastique est donc exceptionnelle (une vingtaine de fois pour plusieurs milliers de cristaux étudiés) ; elle est liée à la fois à une composition particulière, et, également sans doute à une orientation déterminée de la surface indentée ; les cristaux de faible taille, qui présentent ce phénomène n'ont pas été isolés de la matrice pour permettre de vérifier ce point.

3° **Conclusions.** — On peut donc considérer que le carbure de titane, à température ambiante, a un comportement fragile et ceci quelles que soient sa préparation et sa composition. La valeur de la microdureté par contre varie dans des proportions assez importantes et de façon continue, les mesures correspondant aux échantillons où des bandes de précipitation de titane appa-

raissent, donnent toutefois des valeurs différentes de celles des échantillons sans précipité. Il faut également remarquer que la valeur de la microdureté dépend très peu du traitement thermique antérieur de l'échantillon et de la charge appliquée.

Ce caractère essentiellement fragile à froid du carbure de titane a également été confirmé lors d'expériences qualitatives de compression effectuées sur une machine Instron. Des échantillons compacts de TiC, fondus au four à arc ont été comprimés à froid sur une machine Instron (TTD-ML), jusqu'à 10 tonnes, pour des surfaces d'échantillon variant de 25 à 50 mm² ; il s'agissait de petites plaquettes de 15/10 à 20/10 de millimètre d'épaisseur, de différentes compositions ($TiC_{0,63}$ — $TiC_{0,70}$ — $TiC_{0,82}$ — $TiC_{0,94}$), polies sur les deux faces. Pour les différentes stœchiométries après compression, les échantillons présentent tous de nombreuses fractures par clivages bien développés, et quelques fractures en « escalier » analogues à celles trouvées par microdureté (fig. 10). Aucune déformation plastique n'est observée à froid, quelle que soit la composition.

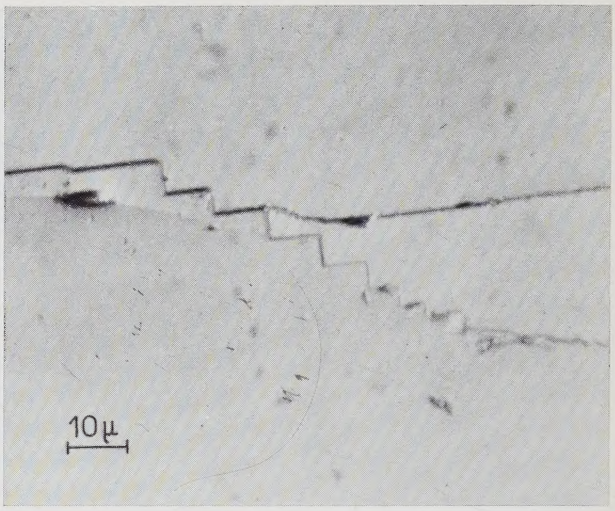


FIG. 10. — $TiC_{0,94}$ *après compression* (contraste interférentiel).

II. — Essais de flexion

Pour permettre de faire une étude quantitative contrainte-déformation sur des échantillons de carbure de titane, à différentes températures, nous avons effectué des essais de flexion ; en effet on peut imposer une assez forte contrainte relative sans mettre en jeu des efforts absolus trop importants et donc réduire ainsi la déformation propre des supports. En outre l'usinage des pièces est relativement plus facile que celui d'éprouvettes de traction. Cependant l'interprétation des courbes contrainte-déformation est plus délicate surtout pour les contraintes qui provoquent une déformation plastique de l'échantillon.

1° Principe. Appareillage. Mode opératoire. — Les essais de flexion sont réalisés habituellement avec un dispositif à trois ou quatre points d'appui (16, 17, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75). Malgré le caractère mal connu de la contrainte de cisaillement au voisinage et au contact des couteaux et plus particulièrement du couteau central (70), nous avons choisi le dispositif à trois points d'appui dont la réalisation est plus précise et la mise en place plus facile aux températures utilisées.

a) **Appareillage.** — Les essais de flexion ont été effectués sur une machine Instron TTD-ML (à vitesse métrique et à puissance utile de 10 000 kg). Nous avons utilisé un dispositif (fig. 11) semblable à celui mis au point par F. Jean-Louis, G. Cizeron et J. Perrier (76) et M. Conte (77) ; il est composé essentiellement de trois « tables » de travail solidaires de quatre tiges en alliage réfractaire, l'ensemble étant disposé à l'intérieur d'un

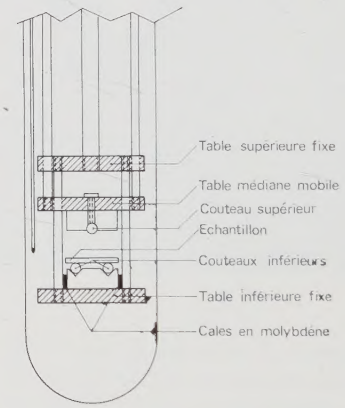


FIG. 11. — *Dispositif de flexion.*

tube en quartz (diamètre 60 mm). Ce dispositif permet de travailler sous vide ou sous argon.

Autour du tube en quartz un four à résistance de Kanthal permet de travailler jusqu'à 1 000°-1 100° C. Il suffit de deux heures pour atteindre 800° C sous un vide de l'ordre de 2.10^{-5} torr.

Pour éviter la déformation des couteaux et de leurs supports (par exemple lorsqu'il s'agit de couteaux en carbone vitreux insérés dans des blocs de graphite) et obtenir le meilleur parallélisme, on a fait usiner un bloc de WC à 3 p. 100 de cobalt possédant sur sa surface deux saignées en V de 3 mm de profondeur, sur lesquelles sont posés deux petits cylindres (6 mm de dia-

mètre) de TiC ; ce cylindre en WC est posé et bloqué sur la table inférieure qui est fixe, à l'aide de petites cales en molybdène. Le couteau supérieur est alors un cylindre de TiC (même diamètre) inséré à force dans un bloc de WC, qui est fixé sous la table médiane par une vis B.T.R. Les pièces en WC sont rectifiées au 1/100 de millimètre, ce qui permet un parallélisme correct entre les trois couteaux (ce qui est très important).

b) **Mode opératoire.** — La plaquette métallique à fléchir est posée sur les deux couteaux inférieurs. En déplaçant la traverse mobile vers le bas, la charge est appliquée progressivement (vitesse de la traverse mobile utilisée : $\dot{\varepsilon} = 50\ \mu/\text{mn}$) sur l'échantillon ; quand la charge désirée est atteinte, le mouvement de la traverse mobile est inversé pour revenir au zéro initial ; les essais ont ainsi été effectués successivement avec des charges de : 1 kg, 2 kg, 3 kg... jusqu'à la charge de rupture de l'échantillon.

Les échantillons à fléchir se présentent sous la forme de plaquettes de longeur minimale 18 mm, largeur 5 à 6 mm et d'épaisseur voisine de 1 mm. L'usinage de telles pièces, au 1/100 de millimètre, n'a été possible qu'avec une rectifieuse équipée d'une meule diamant.

Pendant la flexion, la valeur de la flèche des plaquettes est en général très faible, de l'ordre de 50 à 100 μ pour 10 kgf. Du fait de ces valeurs très petites, les corrections dues à un alignement non parfait des couteaux, et surtout à une déformation du dispositif de flexion, ne sont pas négligeables ; aussi est-il nécessaire d'effectuer des essais de flexion préliminaires, sur une plaque de carbure de tungstène, rectifiée, de 10 mm d'épaisseur. De cette mesure il est alors possible de déduire la déformation due aux couteaux et au dispositif de flexion. L'enregistrement de la déformation de l'échantillon est alors effectué ; la différence des valeurs trouvées pour la déformation de cet échantillon et celle de la plaque WC étalon, donnera la courbe contrainte-déformation réelle. En resserrant à chaque fois les vis B. T. R. du dispositif de flexion à l'aide d'une clef dynamométrique, on obtient des valeurs reproductibles pour les corrections à 1 μ près.

Pour tester le dispositif, nous avons tout d'abord effectué des essais de flexion sur des plaquettes d'aluminium, de titane, de cuivre, de fer, de nickel et de molybdène, et nous avons cherché à déterminer expérimentalement le module d'Young, en mesurant la pente du domaine élastique de la courbe de déformation, comme l'ont fait sur d'autres matériaux B. Schwartz (67) et R. L. Coble et W. D. Kingery (68). Nous avons également déterminé quelques valeurs du module d'Young du titane en fonction de la température ; les résultats obtenus, dans les deux cas sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs (78, 79, 80, 81).

2° **Résultats.** — Deux séries d'essais ont été réalisées : l'une sur des échantillons de carbure de titane fritté d'origine industrielle (Metallwerk-Plansee) de composition moyenne $TiC_{0,85}$, et l'autre sur des échantillons biphasés titane-carbure de titane.

a) **Carbure de titane fritté** $TiC_{0,85}$. — Nous avons choisi ce type d'échantillon car nous en possédions en assez grande quantité (sous forme de barreaux cylindriques de 6 mm de diamètre et 120 mm de long) pour faire des essais assez nombreux à chaque température. D'autre part les dimensions moyennes des cristaux (30 à 40 μ) sont telles que la plaquette contient toujours un nombre assez grand de cristaux dans chaque section droite ; on est donc bien dans des conditions d'essais d'éprouvettes polycristallines. Enfin ces échantillons sont suffisamment compacts pour que l'usinage des plaquettes d'essais ne soit pas trop difficile [la présence d'une très faible quantité de liant métallique (cobalt), intergranulaire, assez dispersé dans l'échantillon, ne doit pas jouer un rôle considérable]. Les essais ont été effectués, en général sous vide, à des températures comprises entre la température ordinaire et 1 100° C.

Nous négligeons à chaque fois la partie correspondant aux dix premiers microns de la déformation, où par suite du manque de parallélisme parfait des faces et des couteaux la déformation n'est pas absolument linéaire. Dans ces conditions à toute les températures étudiées, les courbes contrainte-déformation obtenues après corrections de la déformation du dispositif présentent un seul domaine linéaire jusqu'à rupture de la plaquette. En première approximation les droites correspondant à des mises en charges successives et croissantes sont parallèles ; on peut donc considérer cette déformation comme élastique et calculer le module d'Young à l'aide de la formule (82, 83, 84, 85) :

$$E = \frac{FL^3}{4hle^3}$$

où E désigne le module d'Young du matériau.
F désigne la force appliquée sur l'échantillon.
L désigne la distance entre les points d'appui de l'échantillon avec les couteaux inférieurs.
l désigne la largeur de l'échantillon.
e désigne l'épaisseur de l'échantillon.
h désigne la flèche au point d'appui de la force.

— VALEURS DU MODULE D'YOUNG. — Pour les différentes températures étudiées les valeurs moyennes du module d'Young sont données dans le tableau suivant, et sont représentées avec leur dispersion dans la figure 12 :

	Température de l'essai, ° C					
	20	200	400	600	800	1 000
E_{moyen} kgf/mm²	44 000	45 000	43 000	38 000	38 000	38 000

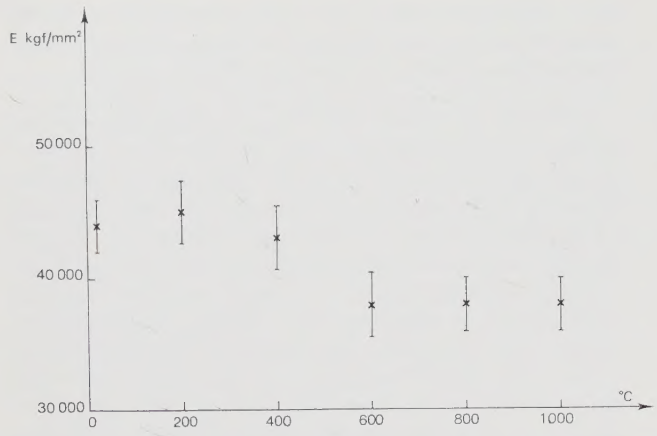


FIG. 12. — *Valeur moyenne du module d'Young de* $TiC_{0,85}$ *et sa dispersion en fonction de la température.*

L'erreur faite sur le module d'Young est due essentiellement à celles commises sur les valeurs de la flèche h et du facteur de dimension $\frac{L^3}{4le^3}$; l'erreur sur la flèche peut être considérée comme égale à deux microns, et celle sur le facteur de dimension à 4/100 mm, ce qui nous donne une erreur relative de 10 p. 100. Ce calcul ne tient pas compte de la dispersion introduite par les échantillons eux-mêmes.

On n'observe donc pas de variation notable du module d'Young en fonction de la température, sauf peut-être une légère diminution au-dessus de 400° C.

Les valeurs trouvées pour le module d'Young de $TiC_{0,85}$ à température ambiante se placent convenablement par rapport à celles trouvées, pour des carbures de compositions différentes, par D. J. Rowcliffe (16), W. S. Williams et R. D. Schaal (14) et J. J. Gilman et B. W. Roberts (86) ; elles sont données selon le mode de détermination et la composition du carbure dans le tableau suivant :

Composition	Auteurs	E kgf/mm²	Méthode de détermination
$TiC_{0,745}$ polycristallin	D. J. Rowcliffe	31 000	Méthode des impulsions ultrasoniques
$TiC_{0,85}$ polycristallin	Ce travail	44 000	Courbe contrainte-déformation par flexion
$TiC_{0,94}$ monocristallin	W. S. Williams R. D. Schaal	45 700	Courbe contrainte-déformation par flexion
$TiC_{0,94}$ monocristallin	J. J. Gilman B. W. Roberts	47 800	Méthode des impulsions ultrasoniques

REMARQUE. — A température ambiante, la présence du joint d'étanchéité sur la tige de traction n'est plus indispensable. Dans ces conditions on peut enregistrer les essais de mise en charge et de décharge successifs, l'écart au parallélisme des courbes obtenues est inférieur au micron. La déformation est donc élastique.

EXAMEN MÉTALLOGRAPHIQUE. — Les plaquettes étant préalablement polies, l'observation au microscope opti-

FIG. 13.

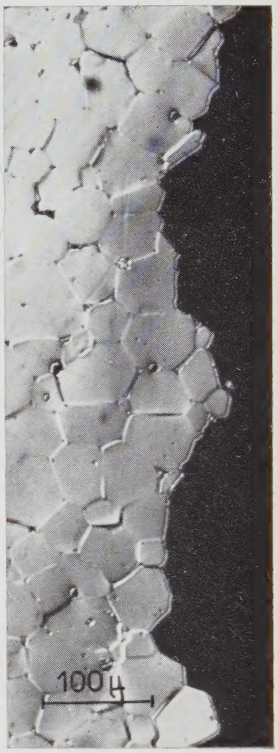


FIG. 14.

FIG. 13. — *Plaquette de* $TiC_{0,85}$ *après cassure par flexion à la température ambiante* (contraste interférentiel).

FIG. 14. — *Plaquette de* $TiC_{0,85}$ *après cassure par flexion à 1 100* °C (contraste interférentiel).

que permet de constater une certaine évolution de l'aspect de la fracture en fonction des différentes températures : à 20° C les plaquettes fléchies puis cassées présentent une rupture transgranulaire (fig. 13) ; à

1 100º C une rupture intergranulaire domine, mais toujours accompagnée d'une rupture transgranulaire, les deux phénomènes intervenant (fig. 14). Ces faciès de rupture ont également été confirmés par l'examen de microfractographies en microscopie électronique, sur des répliques vernis-carbone [technique LPM (87].

b) **Mélange biphasé** Ti — $TiC_{0,52}$. — Les essais de flexion ont également été exécutés sur des plaquettes titane-carbure de titane, découpées dans des lingots obtenus à 1 800º C. Les lingots contiennent des cristaux de TiC développés à partir de la phase liquide, ce qui explique l'aspect dendritique d'un certain nombre d'entre eux, et la présence de bandes de précipitation. Il était intéressant de regarder si ces bandes de précipitation modifieraient le comportement à la flexion du carbure de titane. Les plaquettes ont des dimensions identiques à celles utilisées précédemment, et les faces sont polies avant les essais.

A température ambiante θ_0, la courbe contrainte-déformation se compose d'une seule droite, jusquà rupture de l'échantillon comme dans le cas de $TiC_{0,85}$ (fig. 15). Aux autres températures étudiées, deux domaines rectilignes sont observés, il apparaît en effet un domaine plastique après le premier domaine élastique (fig. 15). Cette déformation est poursuivie jusqu'à la flèche de 800 μ qui est la déformation maximale permise actuellement par notre dispositif. A 200º C, on observe encore la rupture de la plaquette, tandis qu'aux températures supérieures, cela n'a pas été possible.

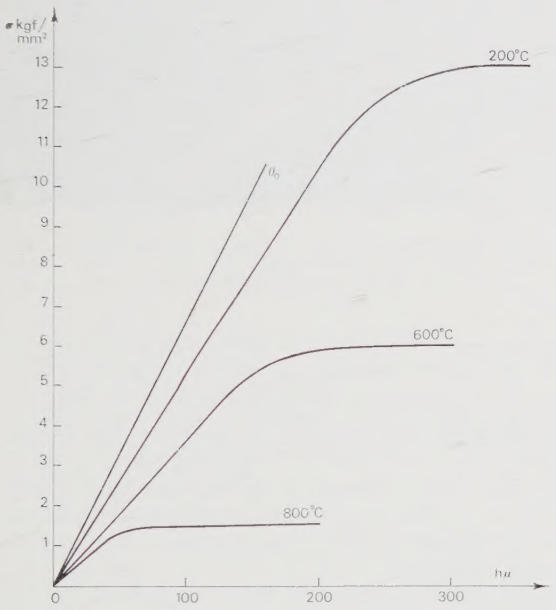


FIG. 15. — *Courbes contrainte-déformation corrigées pour des plaquettes* Ti — $TiC_{0,52}$ *fléchies à différentes températures.*

— VALEURS DU MODULE D'YOUNG. — La première partie linéaire permet de calculer, aux différentes températures étudiées, un module d'Young apparent pour ce mélange biphasé ; les valeurs moyennes obtenues sont données dans le tableau suivant et représentées avec leur disposition dans la figure 16 :

	Température de l'essai, º C					
	20	200	400	600	800	1 000
$E_{apparent}$ kgf/mm².	18 000	17 300	15 000	11 500	8 250	5 500

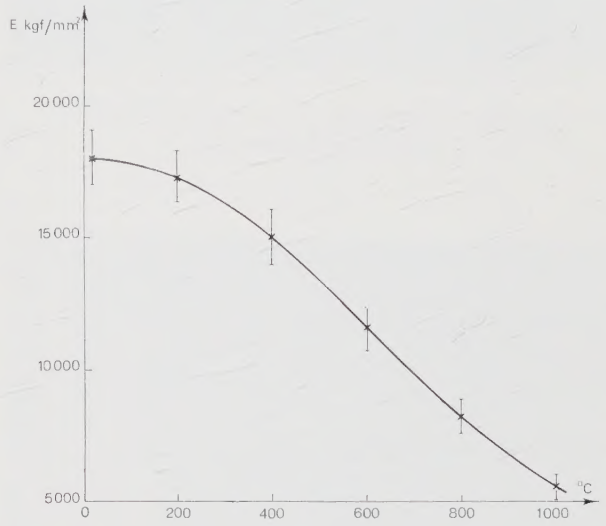


FIG. 16. — *Valeur moyenne du module d'Young apparent de* Ti — $TiC_{0,52}$ *et sa dispersion en fonction de la température.*

la décroissance en fonction de la température est nette ; comme la phase TiC a un module d'Young qui varie peu avec la température, cette décroissance est due essentiellement à la phase titane. De même c'est la phase titane qui est sans doute principalement responsable de la partie plastique de la déformation. Il est pratiquement impossible de savoir d'après les courbes de déformation si le carbure sous stœchiométrique participe à la déformation plastique.

EXAMEN MÉTALLOGRAPHIQUE. — L'examen par métallographie optique des échantillons après flexion conduit à quelques observations intéressantes : avant flexion les cristaux de carbure présentent des bandes de précipitation d'allure habituelle (fig. 17). C'est ce même aspect que l'on observe après flexion, le long de la ligne neutre ; dans les parties déformées plastiquement, le titane présente bien l'aspect classique des déformations plastiques. Les cristaux de carbure, par contre, subissent des

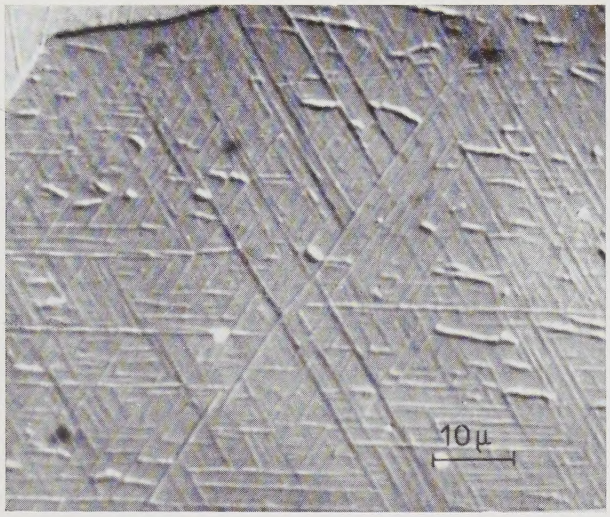


FIG. 17. — *Plaquette de* Ti — $TiC_{0,52}$ *avant flexion* (contraste interférentiel).

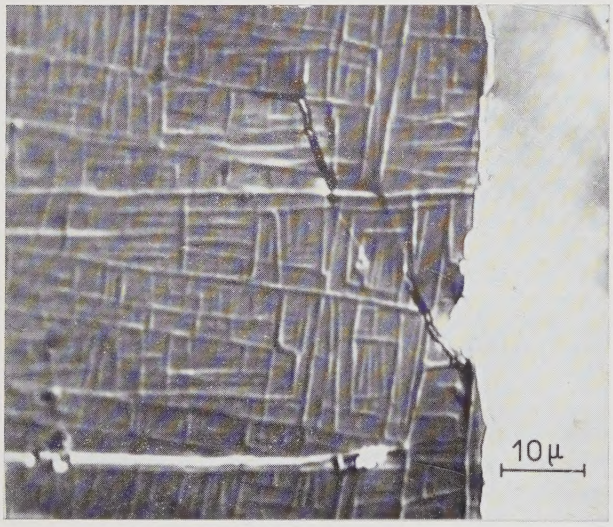


FIG. 18. — *Plaquette de* Ti — $TiC_{0,52}$ *après flexion à température ambiante* (contraste interférentiel).

modifications sensibles et variables suivant la température. A température ambiante les cristaux de TiC subissent des fractures transcristallines (fig. 18). Il est remarquable que les fractures ne suivent pas de façon préférentielle ni les phases de précipité ni les frontières des grains.

Dès 200º C l'allure des bandes est légèrement modifiée dans les régions déformées plastiquement, leur relief s'accentue. Cette modification est beaucoup plus importante à 400º C et au-dessus ; il apparaît des glissements localisés dans les plans des précipités ; pour un cristal donné, une ou deux familles de plans sont intéressées par

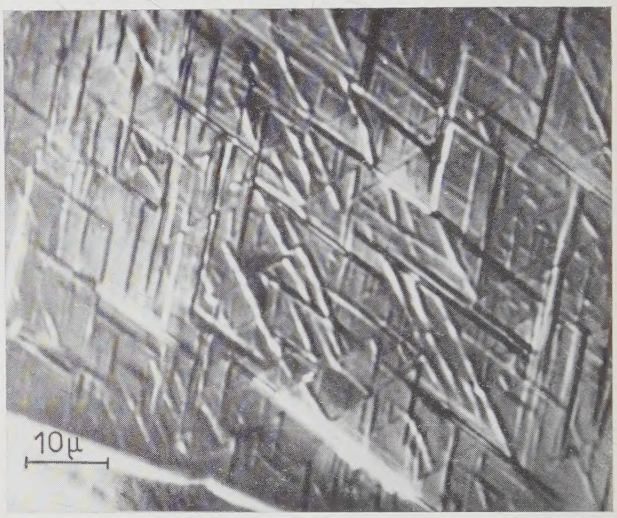


FIG. 19. — *Plaquette de* Ti — $TiC_{0,52}$ après *flexion à 400º C* (contraste interférentiel).

ces glissements (fig. 19). A 1 000º C, une légère oxydation de la plaquette empêche de faire des observations précises. La localisation de la déformation le long de ces hétérogénéités est normale. La présence des précipités modifie donc très sensiblement les propriétés mécaniques de la phase carbure. Il est intéressant de souligner que cette modification se fait sentir pour des températures de 300º C à 400º C, relativement basses pour le carbure de titane.

Nous remercions la D. R. M. E. pour l'aide matérielle qu'elle nous a apporté pour ce travail (contrat 67.34.405).

BIBLIOGRAPHIE

1. P. SCHWARZKOPF et R. KIEFFER. — *Refractory hard metals*, MacMillan, 1953.
2. P. SCHWARZKOPF et R. KIEFFER. — *Cemented Carbides*, MacMillan, 1960.
3. R. KIEFFER et F. BENESOVSKY. — *Hartstoffe*, Springer-Verlag, 1963.
4. R. KIEFFER et F. BENESOVSKY. — *Hartmetalle*, Springer-Verlag, 1965.
5. E. K. STORMS. — *Refractory carbides*, Academic Press, 1967.
6. H. H. HAUSNER et M. G. BOWMAN. — *Fundamentals of refractory compounds*, Plenum Press, 1968.
7. R. L. BICKERDIKE et G. HUGHES. — *J. Less Common Metals*, 1959, **1**, 42.
8. E. RUDY, D. P. HARMON et C. E. BRUKL. — 1965, rapport AFML-TR, 65-2, Air Force Materials Laboratory, Air Force Systems Command, Wright-Patterson, A. F. B., Ohio, cité par (5), p. 5.
9. C. H. DE NOVION, R. LORENZELLI et P. COSTA. — *C. R. Acad. Sci.*, 1966, B 263, 775.
10. C. FROIDEVAUX et D. ROSSIER. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, **28**, 1197.
11. D. KORDES. — *Phys. Stat. Sol.*, 1968, **26**, K 103.
12. J. D. VENABLES, D. KAHN et R. G. LYE. — *Phil. Mag.*, 1968, **18**, 177.
13. H. GORETZKI. — *Phys. Stat. Sol.*, 1967, **20**, K 141.
14. W. S. WILLIAMS et R. D. SCHAAL. — *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**, 955.
15. G. E. HOLLOX et R. E. SMALLMAN. — *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, 818.
16. D. J. ROWCLIFFE. — *Thèse Cambridge*, juillet 1965.
17. A. KELLY et D. J. ROWCLIFFE. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1967, **50**, 253.
18. C. A. BROOKES. — *Wear*, 1966, **9**, 103.
19. Linde division company. — Union Carbide Co., New York, cité par (14) (15) (66).
20. A. E. VAN ARKEL. — *Physica*, 1924, **4**, 286, cité par : A. E. VAN ARKEL et J. H. DE BOER. — *Z. anorg. allg. chem.*, 1925, **148**, 345.
21. W. G. BURGERS et J. C. M. BASART. — *Z. anorg. allg. chem.*, 1934, **216**, 209.
22. K. MOERS. — *Z. anorg. allg. chem.*, 1931, **198**, 243.
23. G. SANTORO. — *Trans. A. I. M. E.*, 1963, **227**, 1361.
24. H. E. MACCOY. — *J. Less. Common Metals*, 1967, **12**, 139.
25. S. MIERZEJEWSKA et T. NIEMYSKI. — *J. Less Common Metals*, 1965, **8**, 368.
26. P. HAGENMULLER et R. NASLAIN. — *Rev. Haut. Temp. Réfract.*, 1965, **2**, 225.
27. I. E. CAMPBELL, C. F. POWELL, D. H. NOWICKI et B. W. GONSER. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 318.
28. A. MUNSTER et R. WEBER. — U. S. Pat., 1958, nº 2-836-514, cité dans (30), p. 369.
29. H. WIEGAND et W. RUPPERT. — *Metalloberfläche*, 1960, **14**, 229 et 1961, **15**, 1.
30. C. F. POWELL, J. H. OXLEY et J. M. BLOCHER. — *Vapor. deposition*, Wiley, 1966, Chap. II, p. 368.
31. M. L. PEARCE et R. W. MAREK. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1968, **51**, 84.
32. J.-L. CHERMANT et A. DESCHANVRES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1968, **6**, 2373.
33. F. D. RICHARDSON. — *J. Iron Steel Inst.*, 1953, sept., 33.
34. P. SCHWARZKOPF et R. KIEFFER. — *Refractory hard metals*, MacMillan Co., 1953, Ch. V, p. 67.
35. P. SCHWARZKOPF et R. KIEFFER. — *Cemented carbides*, MacMillan Co., 1960, Ch. V, p. 74.
36. R. KIEFFER et F. BENESOWSKY. — *Hartstoffe*, Springer-Verlag, 1963, Ch. III, p. 73.
37. R. KIEFFER et F. BENESOWSKY. — *Hartmetalle*, Springer-Verlag, 1965, Ch. V, p. 188.
38. J. C. REDMOND et E. N. SMITH. — *Metals Transaction*, 1949, **185**, 987.
39. E. J. SANDFORD. — *Alloy Metals Rev.*, 1949, **7**, 2.
40. F. W. GLASER et W. IVANICK. — Trans. A. I. M. E., *J. Metals*, 1952, avril, 387.
41. T. J. WHALEN et M. HUMENIK. — *Trans. A. I. M. E.*, 1960, **218**, 401.
42. M. SUGIYAMA et H. SUZUKI. — *J. Japan Institute Metals*, 1960, **24**, 618.
43. J.-L. CHERMANT et A. DESCHANVRES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1967, **265** C, 382.
44. J.-L. CHERMANT, A. DESCHANVRES, G. MANIER et G. VERGE. — *C. R. Acad. Sci.*, 1969, **268** C, 2291.
45. A. VERNEUIL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1902, **135**, 791.
46. C. H. MOORE. — *Mining transactions*, 1949, **184**, 194.
47. T. B. REED. — *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 2534.
48. M. F. CABANNES. — Brevet C. N. R. S., 1964.
49. H. J. HEDGER et A. R. HALL. — *Powder Met.*, 1961, **8**, 65.
50. R. J. GAMBINO. — *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 656.
51. M. H. LEWIS. — *Phil. Mag.*, 1966, **14**, 1003.
52. R. C. PASTOR et A. C. PASTOR. — *Mat. Res. Bull.*, 1966, **1**, 275.
53. W. J. ALFORD et W. H. BAUER. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, suppl. 1, 71.
54. F. GALTIER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1967, **264** C, 87.
55. F. GALTIER et R. COLLONGUES. — *Rev. Haut. Temp. Réfract.*, 1967, **4**, 239.
56. R. COLLONGUES. — Communication privée.
57. L. KUCHAR, N. DESCHAMPS, A.-M. WACHE, B. DUBOIS et O. DIMITROV. — Mém. Scient., *Rev. Mét.*, 1967, **64**, 785.
58. F. KEIHN et R. KEBLER. — *J. Less. Common Metals*, 1964, **6**, 484.
59. W. S. WILLIAMS. — *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**, 1329.
60. A. E. KOVALSKII et T. G. MAKARENKO. — *Zh. Tekn. Fiz. U. S. S. R.*, 1953, **23**, 265.
61. I. CADOFF, J. P. NIELSEN et E. MILLER. — *Plansee Seminar*, 1955, p. 50.
62. E. K. STORMS. — *Refractory carbides*. — Academic Press, 1967, Ch. I, p. 11.
63. S. SARIAN. — *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, 3305.

64. W. S. WILLIAMS et R. G. LYE. — Résultats publiés par R. STEINITZ, Proceedings of the conference on Nuclear applications of nonfissionable ceramics, American Nuclear Society, 1966, p. 75.
65. W. S. WILLIAMS. — *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 552.
66. F. W. VAHLDIEK. — *J. Less Common Metals*, 1967, **12**, 429.
67. B. SCHWARTZ. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1952, **35**, 325.
68. R. L. COBLE et W. D. KINGERY. — *J. Amer. Cer. Soc.*, 1956, **39**, 377.
69. R. SCOTT, A. R. HALL et J. WILLIAMS. — *J. Nucl. Mat.*, 1959, **1**, 39.
70. A. A. BRUNEAU et P. L. PRATT. — *Phil. Mag.*, 1962, **7**, 1871.
71. E. PEISSKER, P. HAASEN et H. ALEXANDER. — *Phil. Mag.* 1962, **7**, 1279.
72. A. BRIGGS, F. J. P. CLARKE et H. G. TATTERSALL. — *Phil. Mag.*, 1964, **9**, 1041.
73. M. T. SPRACKLING. — *Phil. Mag.*, 1964, **9**, 739.
74. T. EVANS et R. K. WILD. — *Phil. Mag.* 1965, **12**, 479.
75. J.-L. MARTIN. — Communication privée.
76. F. JEAN-LOUIS, G. CIZERON et J. PERRIER. — Mem. Scient., *Rev. Mét.*, 1965, **62**, 495.
77. M. CONTE. — Communication privée.
78. C. J. SMITHELLS. — *Metals reference book*, Butterworths, 1962, vol. 2, p. 614.
79. K. A. GSCHNEIDNER. — *Solid state physics*, Academic Press, 1964, vol. 16, p. 281.
80. M. G. LOZINSKII. — *Hight temperature metallography*, Pergamon Press, 1961, Ch. III, p. 319.
81. V. W. KOSTER. — *Z. Metallkde*, 1948, **39**, 1.
82. A. NADAI. — *Theory of flow and fracture of solids*, McGraw-Hill, 1950, vol. 1, Ch. XXII, p. 353.
83. F. B. SEELY. — *Resistance of materials*, Wiley, 1947, Ch. IV, p. 89.
84. L. LANDAU et E. LIFCHITZ. — *Théorie de l'élasticité*, Mir, 1967, Ch. II, p. 58.
85. S. TIMOSHENKO. — *Résistance des matériaux*, Dunod, 1968, vol. 1, Ch. III, p. 68.
86. J.-J. GILMAN et B. W. ROBERTS. — *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 1405.
87. Atlas de microfractographies électroniques des ruptures fragiles ou prématurées, 1964 et 1966. Service technique des constructions et armes navales. Laboratoire de Physique des Métaux, Paris.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL